

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE  
PRIORITÉ  
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
**page 1/2**



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

ED 540 @ W/ 210

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>15 OCT 2003</b> LIEU <b>38 INPI GRENOBLE</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0312058</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>15 OCT. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE <b>Cabinet Hecké</b> <b>World Trade Center - Europole</b> <b>5, place Robert Schuman</b> <b>BP 1537</b> <b>38025 Grenoble Cedex 1</b>	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> <b>PA1807FR</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> <b>Pile à combustible alcaline comportant une anode comprenant de l'aluminium et du zinc et procédé de fabrication de l'anode.</b>			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b> Nom ou dénomination sociale _____ Prénoms _____ Forme juridique _____ N° SIREN _____ Code APE-NAF _____ Domicile ou siège _____ Rue _____ Code postal et ville _____ Pays _____ Nationalité _____ N° de téléphone (facultatif) _____ Adresse électronique (facultatif) _____		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b> <b>Commissariat à l'Energie Atomique</b> Etablissement <u>Public</u> de Caractère scientifique, technique et industriel <b>31- 33 rue de la Fédération</b> <b>75752 Paris</b> <b>française</b> N° de télécopie (facultatif) _____ <input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>15 OCT 2003</b> LIEU <b>38 INPI GRENOBLE</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0312058</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		<b>Réservé à l'INPI</b> <b>PA1807FR</b> DB 540 W / 210502	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b> Nom <b>Hecké</b> Prénom <b>Gérard</b> Cabinet ou Société <b>Cabinet Hecké (S.A.)</b> N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue <b>World Trade Center - Europole</b> Code postal et ville <b>5, place Robert Schuman - BP 1537</b> Pays <b>38025 Grenoble Cedex</b> France N° de téléphone (facultatif) <b>04 76 84 95 45</b> N° de télécopie (facultatif) <b>04 76 84 95 48</b> Adresse électronique (facultatif) <b>hecke@dia.oleane.com</b>		<b>Jouvray</b> <b>Marie-Andrée</b>	
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG		Uniquement pour les personnes physiques	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b> Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) <b>Gérard Hecké</b> CPI 95-1201 <b>Marie-Andrée Jouvray</b> CPI 01-0410		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> <b>D.R.G.R.</b>	

Pile à combustible alcaline comportant une anode comprenant de l'aluminium et du zinc et procédé de fabrication de l'anode.

## 5      **Domaine technique de l'invention**

L'invention concerne une pile à combustible alcaline comportant au moins un électrolyte sur lequel est disposée une anode comportant au moins des première et seconde couches minces comprenant respectivement de l'aluminium et du zinc.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une anode d'une telle pile à combustible alcaline.

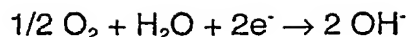
## 15      **État de la technique**

Les piles à combustible alcalines sont généralement des piles primaires, c'est-à-dire non rechargeables et elles sont généralement utilisées dans des dispositifs électroniques portables. Elles sont le siège :

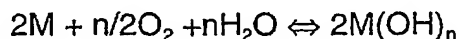
20      - d'une réaction d'oxydation d'une anode métallique selon la réaction suivante :



- et d'une réaction de réduction de l'oxygène de l'air, en milieu alcalin, selon la réaction suivante :



Ainsi, le bilan de fonctionnement de ce type de piles est le suivant :



où M représente le métal de l'anode et n représente le degré d'oxydation du métal M.

Selon le métal employé pour l'anode, la corrosion peut, cependant, limiter le fonctionnement de la pile à combustible. Ainsi, les anodes en aluminium sont peu employées car elles sont soumises à une très forte corrosion. En effet, le potentiel fortement électronégatif de l'aluminium en milieu aqueux induit une décomposition de l'eau en hydrogène et une dissolution spontanée de l'aluminium. De plus, la couche naturelle de passivation de l'aluminium n'est pas stable en milieu alcalin.

Le document WO-A-9607765 décrit une batterie alcaline comportant une poudre de zinc contenant de 0,0005% à 1% d'aluminium, 0,0001% à 2% d'au moins un élément choisi parmi le bismuth, l'indium et le gallium, au moins un élément choisi parmi le magnésium, le strontium, le baryum et les terres rares métalliques. Les éléments sont destinés à limiter la corrosion de l'anode. L'aluminium contenu dans la poudre reste cependant en contact avec l'électrolyte et peut donc être soumis à la corrosion.

Pour limiter la corrosion de l'anode, il est également connu de disposer une couche mince entre l'anode et l'électrolyte destinée à protéger l'anode contre la corrosion. La couche de protection est généralement passive dans le fonctionnement de la pile à combustible et peut faire écran à la réaction électrochimique. Ainsi, pour permettre un bon fonctionnement de la pile, la couche de protection peut être rendue poreuse en ajoutant dans la couche de protection des éléments actifs lors du fonctionnement de la pile.

Ainsi, dans le document JP4104464, l'électrode négative est en zinc ou en un alliage de zinc et elle est recouverte par un alliage de gallium contenant de 0,1% à 15% en poids d'aluminium. Lors du fonctionnement de la pile, l'aluminium contenu en faible proportion dans l'alliage de gallium se dissout et génère une certaine porosité dans le revêtement en gallium de manière à autoriser le fonctionnement de l'électrode en zinc. Une telle pile a cependant un rendement plus faible qu'une pile comportant une anode en aluminium et la couche de protection en gallium est relativement coûteuse. En effet, avec une anode en aluminium, l'énergie théorique massique est de 8050Wh/kg tandis qu'elle est de 2360Wh/kg avec une anode en zinc.

## Objet de l'invention

L'invention a pour but de réaliser une pile à combustible alcaline dans laquelle l'anode est protégée temporairement contre la corrosion tout en assurant à la pile un rendement élevé.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que la première couche mince est constituée par de l'aluminium ou par un alliage d'aluminium, la seconde couche mince étant disposée entre la première couche mince et l'électrolyte.

Selon un développement de l'invention, la seconde couche mince est constituée par du zinc ou par un alliage de zinc.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'anode est constituée par une alternance de première et seconde couches minces.

L'invention a également pour but un procédé de fabrication d'une anode d'une telle pile à combustible, facile à mettre en œuvre et peu coûteux.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le procédé consiste à déposer, par dépôt physique en phase vapeur, au moins une seconde couche mince destinée à venir en contact avec l'électrolyte et comportant du zinc sur un



substrat formé par une première couche mince en aluminium ou en alliage d'aluminium.

## 5 Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

10

La figure 1 représente, en coupe, un premier mode de réalisation d'une pile à combustible selon l'invention.

15

La figure 2 représente, en coupe, une variante de réalisation d'une pile à combustible selon la figure 1.

## Description de modes particuliers de réalisation.

20 Selon un premier mode de réalisation illustré à la figure 1, une pile à combustible alcaline comporte au moins un électrolyte 1 sur lequel est disposée une anode 2. L'anode 2 est constituée par un empilement d'une première couche mince 3 et d'une seconde couche mince 4, ladite seconde couche mince

étant disposée entre l'électrolyte 1 et la première couche mince 3. La première couche mince 3 est en aluminium ou en alliage d'aluminium tandis que la seconde couche mince 4 est en zinc ou en alliage de zinc.

- 5 Par alliage d'aluminium, on entend un alliage comportant au moins 75% en poids d'aluminium et par alliage de zinc, on entend un alliage comportant au moins 75% en poids de zinc.

10 Les première et seconde couches minces ont, de préférence, une épaisseur comprise entre 10nm et 100µm et la seconde couche mince peut avoir préférentiellement une épaisseur inférieure à celle de la première couche mince.

15 La cinétique de dissolution du zinc étant plus lente que celle de l'aluminium, le fait de disposer une seconde couche mince en zinc ou en alliage de zinc entre l'électrolyte et la première couche mince en aluminium ou en alliage d'aluminium permet de protéger temporairement la première couche contre la corrosion, tout en conservant un rendement de fonctionnement élevé. En effet, la seconde couche mince jouant le rôle de couche sacrificielle, elle est également oxydée et participe donc, par sa dissolution, au fonctionnement de pile à combustible alcaline tout en protégeant temporairement la première couche mince contre la corrosion. Ainsi, lorsque la pile à combustible alcaline fonctionne, le zinc de la seconde couche mince se dissout progressivement selon la réaction suivante

20 
$$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$$
 de manière à générer une porosité et il génère un

courant électrique. La dissolution du zinc peut éventuellement se poursuivre jusqu'à sa disparition totale. Puis l'aluminium de la première couche mince est consommé selon la réaction suivante  $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3$ .

- 5 L'anode 2 de la pile à combustible alcaline est, de préférence, réalisée en déposant, par dépôt physique en phase vapeur, la seconde couche mince 4 destinée à venir en contact avec l'électrolyte 1 sur un substrat formé par la première couche mince 3 en aluminium ou en alliage d'aluminium.
- 10 Une telle pile à combustible présente l'avantage de pouvoir adapter la configuration de l'anode à un profil de consommation de la pile à combustible prédéterminé. Ainsi, en faisant varier l'épaisseur des première et seconde couches minces, il est possible d'ajuster la durée de stockage de la pile à combustible. A titre d'exemple, en considérant que la couche de zinc
- 15 consommée pendant la non-utilisation de la pile est soumise à un courant de corrosion de  $0,8\text{mA}/\text{cm}^2$ , si cette couche a une épaisseur de  $100\mu\text{m}$ , la durée de stockage de la pile est de 72 heures tandis que pour une couche de zinc d'une épaisseur de  $10\text{nm}$ , la durée de stockage est de 26 secondes.
- 20 Dans une variante de réalisation, l'anode 2, comme représentée à la figure 2, peut être constituée par une alternance de première et seconde couches minces 3 et 4, respectivement en aluminium ou en alliage d'aluminium et en zinc ou en alliage de zinc, une seconde couche mince 4 étant nécessairement en

contact avec l'électrolyte 1. Dans ce cas, l'anode est, de préférence, réalisée en déposant par dépôt physique en phase vapeur, une alternance de première et seconde couches 3 et 4, sur une seconde couche mince 4, préalablement déposée sur un substrat en aluminium ou en alliage d'aluminium. De plus, les épaisseurs des premières couches minces 3 et/ou les épaisseurs des secondes couches minces 4 peuvent être différentes.

Ainsi, à la figure 2, l'anode est constituée par un empilement successif de quatre couches minces constitué par une alternance de deux premières couches minces et de deux secondes couches minces. Ainsi, une seconde couche mince 4a en zinc ou en alliage de zinc est disposée entre l'électrolyte 1 et une première couche mince 3a en aluminium ou en alliage d'aluminium. Une seconde couche mince supplémentaire 4b, du même type que la seconde couche mince 4a et, de préférence plus épaisse, est disposée entre la première couche mince 3a et une première couche mince 3b supplémentaire, du même type que la première couche mince 3a et de préférence plus épaisse. De plus, l'épaisseur de chaque seconde couches mince 4a ou 4b est, de préférence, inférieure à l'épaisseur de la première couche mince correspondante 3a ou 3b.

Une telle variante de réalisation peut permettre d'obtenir un profil de consommation plus complexe. Ainsi, pour une pile nécessitant une puissance élevée toutes les heures de manière à, par exemple, transmettre des données, l'anode comportant une alternance de première et seconde couches, la seconde

couche comportant du zinc est alors choisie de manière fournir une consommation en énergie d'une heure et la première couche comportant de l'aluminium fourni l'énergie nécessaire à la transmission des données. Ainsi, une pile fonctionnant pendant 24 heures comporte, de préférence, une alternance de 24 premières couches et de 24 secondes couches. De même, un fonctionnement hebdomadaire peut être envisagé avec des périodes d'utilisation horaires ou journalières en utilisant des couches d'épaisseurs différentes.

## Revendications

1. Pile à combustible alcaline comportant au moins un électrolyte (1) sur lequel  
5 est disposée une anode (2) comportant au moins des première et seconde  
couches minces (3, 4) comprenant respectivement de l'aluminium et du zinc,  
pile caractérisée en ce que la première couche mince (3) est constituée par de  
l'aluminium ou par un alliage d'aluminium, la seconde couche mince (4) étant  
disposée entre la première couche mince (3) et l'électrolyte (1).

10

2. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que la  
seconde couche mince (4) est constituée par du zinc.

15

3. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que la  
seconde couche mince (4) est constituée par un alliage de zinc.

4. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,  
caractérisée en ce que l'épaisseur de chaque couche mince (3, 4) est comprise  
entre 10nm et 100µm.

20

5. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
caractérisée en ce que l'anode (2) est constituée par une alternance de  
première et seconde couches minces (3a, 3b et 4a, 4b).

6. Procédé de fabrication d'une anode d'une pile à combustible alcaline selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en qu'il consiste à déposer, par dépôt physique en phase vapeur, au moins une seconde couche mince (4) destinée à venir en contact avec l'électrolyte (1) et comportant du zinc sur un substrat formé par une première couche mince (3) en aluminium ou en alliage d'aluminium.

7. Procédé de fabrication selon la revendication 6, caractérisé en qu'une alternance de première et seconde couches minces (3a, 3b et 4a, 4b) est déposée, par dépôt physique en phase vapeur, sur la seconde couche mince (4b).

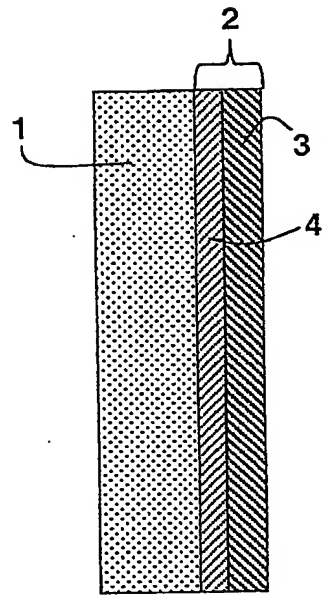


Fig. 1

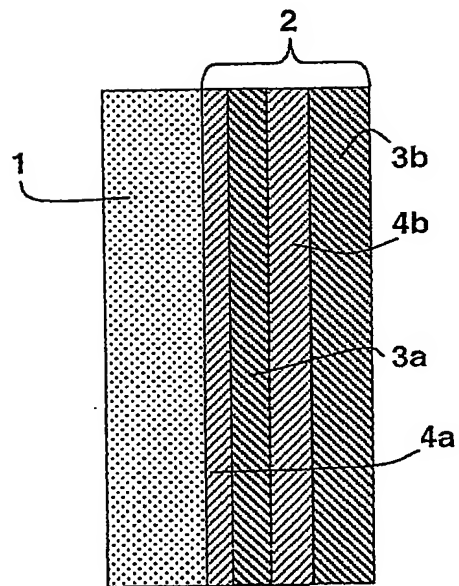


Fig. 2



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1 / 2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 27060

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		<b>PA1807FR</b>
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		<b>03120 58</b>
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
Pile à combustible alcaline comportant une anode comprenant de l'aluminium et du zinc et procédé de fabrication de l'anode.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> Commissariat à l'Energie Atomique		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	Damery
	Prénoms	Emmanuel
Adresse	Rue	72, mail Salvador Allende
	Code postal et ville	38920 Crolles
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	Marsacq
	Prénoms	Didier
Adresse	Rue	12, rue Jean Prévost
	Code postal et ville	38000 Grenoble
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	Roux
	Prénoms	Christel
Adresse	Rue	La Terrasse
	Code postal et ville	38210 Saint-Quentin-sur-Isère
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Gérard Hecké CPI 95-1201		Marie-Andrée Jouvray CPI 01-0410

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2/ 2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 0 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PA1807FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 180 58
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Pile à combustible alcaline comportant une anode comprenant de l'aluminium et du zinc et procédé de fabrication de l'anode.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : Commissariat à l'Energie Atomique		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	Perrin
	Prénoms	Max
Adresse	Rue	22, Allée du Montpertuis
	Code postal et ville	38120 Le Fontanil Cornillon
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		<p>Gérard Hecké CPI 95-1201</p> <p>Marie-Andrée Jouvray CPI 01-0410</p>



;

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\rho} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{v}{\rho} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{w}{\rho} \right) \\ & = - \frac{1}{\rho^2} \left( \rho v \frac{\partial}{\partial x} + \rho w \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{aligned}$$

FR0004/02608

